

PCT

WELTOrganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08J 3/24, A61L 15/60, A61F 13/15, C08K 3/00, C08K 22/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/55767
(21) Internationales Altenzeichen:	PCT/EP99/02702	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. November 1999 (04.11.99)
(22) Internationales Anmeldedatum:	22. April 1999 (22.04.99)	(61) Besitznationsstaaten: JP, MX, PL, US, europäischer Patentamt, Patentamt BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE,

(30) Prioritätsdaten:
198 18 8572.8 28. April 1998 (28.04.98) DEVeröffentlicht
Mit internationalem Recherchebericht.

- (71) Anmelder (*für alle Besitznationsstaaten außer US*): BASF AKTIENTEIGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DB).
- (72) Erfinder und
(73) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): FRENZ, Volker [DE/DE]; Siebenmorgenweg 8, D-55246 Mainz-Kostheim (DE); FUNK, Rüdiger [DE/DE]; Helmich-Heine-Straße 15, D-55327 Niedermhausen (DB); HERFERT, Norbert [DE/DE]; OBERGÄU, Fritz [DE/US]; 13 Harbour Watch Drive, GELLIARDT, Fritz [DE/US]; 13 Harbour Watch Drive, Chantapeke, VA 23320 (US); RIBOLD, Ulrich [DE/DE]; STEINKE, Thomas [DE/DE]; D-60316 Frankfurt am Main (DB); STUVEN, Uwe [DE/DE]; Im Hopfenarten 35, D-63812 Bad Soden (DB).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENTEIGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DB).

(54) Titel: MECHANICALLY STABLE HYDROGELS

(55) Bezeichnung: MECHANISCH STABILE HYDROGELS

(57) Abstract

The invention relates to ionically cross-linked hydrogels, characterized by the addition of compounds of the formula (I): $M_n[Al_2(OH)_n]_l$, in which M is potassium or sodium and n is a whole number between 1 and 10. The compounds are intended for cross-linking and their pH is adjusted to between 3.0 and 9.5.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ionisch vernetzte Hydrogels, gekennzeichnet durch die Zugabe von Verbindungen der Formel (I): $M_n[Al_2(OH)_n]_l$, wobei M Kalium oder Natrium und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten, zur Vernetzung, wobei der pH auf einen Wert zwischen 3.0 und 9.5 eingestellt wird.

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfseiten der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lettland
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg
AU	Australien	GA	Irland	LV	Lettland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Montenegro
BA	Bosnien-Herzegowina	GR	Griechenland	MD	Moldau
BR	Bolivien	GH	Ghana	MG	Madagaskar
BY	Belarus	GN	Ghana	MK	Mazedonien
DE	Deutschland	GR	Griechenland	ML	Mali
DK	Djurkina Pao	HU	Ungarn	NN	Norwegen
ES	Spanien	IE	Ireland	UA	Ukraine
ES	Spanien	IL	Israel	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Mauritius
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NG	Niger
CG	Kongo	KR	Korea	NL	Niederlande
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland
CN	China	KR	Republik Korea	PL	Polen
CN	China	KZ	Kasachstan	PT	Portugal
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden
		LR	Sri Lanka	SG	Singapur

2
Alkyl-di-(tri)halogenide und öllösliche Polyepoxidverbindungen
genannt.

Gemäß der DE-B-4 020 780 wird eine verbesserte Absorption unter
5 Druck durch oberflächenvernetzende Behandlung eines Polymeren mit
0,1 bis 5 Gew.-% Alkylenkarbonat erreicht.

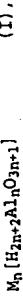
Ferner ist die Oberflächenvernetzung von sogenannten superabsor-
bierenden Polymeren mit mehrwertigen Metallkationen bekannt. So
10 beschreiben die EP-A-386 897, US-A-5 684 106 und US-A-4 798 861
den Einsatz von Aluminiumsalzen zur Oberflächenvernetzung.
worum

Die Verwendung von mehrwertigen Metalloxyden zur Oberflächenver-
netzung wird in der JP-A-01 029 257 beschrieben und

15 US-A-5 399 591 lehrt den Einsatz von mehrwertigen Metallkationen
in Kombination mit organischen Carbonaten.
20 Oberflächenvernetzung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Hydrogele herzu-
stellen, welche sich insbesondere durch eine verbesserte mecha-
nische Stabilität der gequollenen Gelteilchen auszeichnen.
25 Ferner sollen die Hydrogele verbesserte Eigenschaften hinsicht-
lich Gelstärke und Wasserrückhaltevermögen aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind somit ionisch vernetzte Hydrogele,
erhältlich durch die Zugabe von Aluminaten der Formel (I)



worin

35 M Kalium oder Natrium und
n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeuten,
zu einem unvernetzten oder kovalent vernetzten Hydrogel, wobei
der pH-Wert nach Zugabe von I einen Wert zwischen 3,0 und 9,5 be-
trägt, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur
Absorption wässriger Flüssigkeiten.

40 Es handelt sich dabei um wasserunlösliche, vernetzte, Carboxyl-
gruppen enthaltende Polymere, welche in der Lage sind unter
Quellung und Ausbildung von Hydrogelen wässrige Flüssigkeiten und
Körperflüssigkeiten, wie z.B. Urin oder Blut aufzunehmen und die
25 absorbierten Flüssigkeitsmengen unter einem bestimmten Druck zu-
rückzuhalten.

Die Herstellung und Verwendung derartiger zur Hydrogelbildung be-
fähigter Polymere ist in zahlreichen Patentschriften beschrieben,
30 wie der EP-A-316 792, EP-A-400 283, EP-A-343 427, EP-A-205 674
und DE-A-4 418 818.

Um Polymere herzustellen, welche Hydrogele mit besonders hoher
Flüssigkeitsaufnahmekapazität, hoher Gelstärke sowie hohes
35 Aufnahmevermögen unter Druck sind, hat es sich als notwendig er-
wiesen, die Polymerisationspartikel einer nachträglichen Oberflächen-
behandlung zu unterwerfen.

Bevorzugt werden Substanzen eingesetzt, welche zwei oder mehrere
40 Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen der hydrophilen
Polymere kovalente Bindungen ausbilden können (EP-A-0 349 240).
Als Vernetzungsmittel können Polyglycidylether, Haloepoxiver-
bindungen, Polyole, Polyamine oder Polyisocyanate verwendet
45 werden. Des Weiteren werden in der DE-A-3 314 019, EP-A-0 317 106
und DE-A-3 737 196 polyfunktionelle Azidinverbindungen,

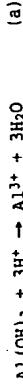
Erfindungsgemäß erfolgt die ionische Vernetzung mittels Aluminat-
ionen homogen in der Gelform der polymeren Hydrogele vor der
Trocknung zu Pulvern oder Granulaten.

45

3

Die Herstellung dieser Hydrogelstrukturen erfolgt durch Zugabe von Aluminaten I, vorzugsweise $[Al(OH)_4^-]$, zu Carboxylgruppen und/oder Alkali- oder Ammoniumcarboxylatgruppen enthaltenden polymeren wässrigen Gelen, sogenannten Hydrogelen, welche unvernetzt 5 oder durch kovalente Bindungen vernetzt sein können.

$Al(OH)_3$ löst sich als amphoteres Hydroxyd sowohl in Säure



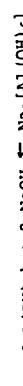
10 unter Bildungen von Aluminiumsalzen (a), als auch in Basen



unter Aluminiumatbildung (b)



15 Das Aluminat $[Al(OH)_4^-]$ ist als solches nicht beständig und kondensiert leicht unter Wasseraustritt zu höher molekularen Oxo-verbindungen. Statt der Kondensation kann das Aluminat $[Al(OH)_4^-]$ - wie die Isolierung von Natriumsalzen der Zusammensetzung $3 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ zeigt, auch durch Aufnahme von 2 OH-Ionen stabilisiert werden



20 Als erste Stufe bei der Kondensation des Aluminations unter Wasseraustritt entsteht das Di-Aluminat



25 welches z.B. in Form des Kaliumsalzes



30 Isoliert werden kann.

Weitere Kondensation führt zu Polyaluminations der allgemeinen Formel



n = 3 Trialuminations

n = 4 Tetraaluminations

45

4

welche in Form ihrer Salze



5 bekannt sind.

Bevorzugt werden kovalent vernetzte Hydrogеле eingesetzt, die durch Polymerisation von 90-99,99 mol-% eines Carboxylgruppen und/oder Alkali- oder Ammoniumcarboxylatgruppen enthaltenden ein-10 fach ungesättigten Monomeren und 0,01-10 mol-% eines Vernetzers erhalten werden.

Geeignete Vernetzer sind insbesondere Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonäsuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, z.B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropan-triacrylat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Triallycyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylendiamin, Allylester 15 der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden jedoch Hydrogеле, die unter Verwendung von Allylethern als Vernetzer und durch saure Homopolymerisation von Acrylsäure hergestellt werden. Geeignete Vernetzer sind Pentaerythritoltri- und tetraallylether, Polyethylenglykoldiallylallyl-ether, Monoethyleneglykoldiallylether, Glyceroldi- und tri-allylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie alkoxyierte Varianten davon.

20 Einfach ungesättigte Monomere sind beispielsweise Vinylessigsäure und bevorzugt Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, z.B. Natrium-, Kalium- und Ammonium-acrylate. Bevorzugt sind ionisch vernetzte Hydrogellestrukturen, die zu 50 bis 99,99 Gew.-% aus Struktureinheiten aufgebaut sind, 25 die sich von der Acrylsäure ableiten.

Solche Hydrogеле sind allgemein bekannt und werden nach gängigen Verfahren hergestellt.

30 Die erfüllungsgemäßen ionisch vernetzten Hydrogellestrukturen werden vorzugsweise erhalten, indem wäßrige Acrylsäurelösungen unter Zusatz mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen, z.B. den obengenannten Vernetzern, radikalisch polymerisiert werden. Der Polymerisationsprozeß liefert wasserhaltige Hydrogеле, welche dann durch Zugabe von Aluminations gemäß obiger Beschreibung in Verbindung mit Basen wie Natrium- oder Kaliumhydroxid auf pH-Werten zwischen 3,0 und 9,5, bevorzugt zwischen 4,0 und 7,5 einge-

5 stellt werden. Die Zugabe der Basen kann dabei sowohl vor der Zugebung des Aluminats wie auch gemeinsam mit dem Aluminat erfolgen. Im ersten Fall erfolgt die Vernetzung von neutralisierten oder teilneutralisierten Gelen. Densso ist es möglich teil-

5 neutralisierte wässrige Acryläurelösungen vorzugsweise in Gegenwart eines Vernetzers zu polymerisieren und anschließend mit Aluminaten, gegebenenfalls unter weiterem Basenzusatz zu vernetzen.

Die verwandte Menge an Aluminaten beträgt 0,05 bis 80 mol-%, bevorzugt 0,05 bis 30 mol-% Aluminium, bezogen auf die Summe von Carboxylgruppen und Alkali- oder Ammoniumcarboxylatgruppen, vorzugsweise bezogen auf die zu neutralisierenden Säureeinheiten im Hydrogel.

15 Als besonders geeignet zur Herstellung der neuartigen polymeren Hydrogelle erwiesen sich Mischungen aus Natron- oder Kallauge mit mono-, di-, tri- oder tetra-Aluminaten, oder auch von höheren Polyaluminaten der allgemeinen Formel (I)



wobei M, Na oder K und n eine Zahl von 5 bis 10 ist, sowie deren Mischungen.

25 Die Polymerisation kann durch Radikalbildner, wie z.B. organische oder anorganische Peroxide sowie Azoverbündungen ausgelöst werden. Beispiele sind Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolydroperoxid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 oder Azodisisobutironitril. Auch Redoxsysteme eignen sich in hervorragender Weise als Polymerisationsinitiatoren. Die Polymerisation kann schließlich auch durch energiereiche Strahlung ausgelöst werden.

Werden Verbindungen der allgemeinen Formel I erst einem unvernetzten P_n(Co)polymeren zugesetzt, so geschieht dies in der Regel vor der Trocknung durch homogenes Vermischen, beispielsweise durch Vernetzen eines wässrigen Polymergels in einem Knet器. Bevorzugt ist jedoch der Einsatz von kovalent vernetzten Hydrogellestrukturen, welche dann mit Verbündungen der Formel I hydroxid zur Neutralisation auf die erwünschten pH-Werte eingestellt werden.

Nach Herstellung des ionisch vernetzten Hydrogels, welche in geeigneten Apparaten wie Knetern, Extrudern oder nach Vorzerkleinerung in üblichen Mischaggregaten, wie z.B. Pflegeschärf- oder Schnecken-Mischern vorgenommen werden kann, werden die Partikel einem Trocknungsprozeß zur Entfernung des Wassers unter-

6 worfen, anschließend gemahlen und durch Sieben ein erwünschtes Kornverteilungsspektrum eingestellt.

Die auf diesem Wege hergestellten Polymertypen sind in der Lage, das Vielfache ihres Eigengewichts an wässrigen Flüssigkeiten aufzunehmen. Dabei bilden sich Hydrogelpartikel, welche sich durch besondere physikalische Eigenschaften auszeichnen.

Werden Hydrogelpartikel, welche auf ähnlichen Wege durch Polymerisation ungeättigter wasserlöslicher Sturen unter Zusatz mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen hergestellt wurden, wiederholter mechanischer Belastung, wie z.B. Einwirkung starker Scherkräfte ausgesetzt, erfolgt irreversible Abbau der Hydrogeleinfwerkstruktur durch Zersetzung kovalenter Bindungen im unter mechanischer Belastung. Dies hat zur Folge, daß die mechanische Stabilität der Gelpartikel, d.h. die sogenannte Gelstärke drastisch abnimmt.

Die erfundungsgemäßen Hydrogellestrukturen, welche neben kovalenten Vernetzungselementen nach einem ionischen Mechanismus vernetzt sind, zeigen diesen Nachteil nicht, da die ionischen Vernetzungselemente zur Rekombination befähigt sind.

Die erfundungsgemäßen Hydrogelle eignen sich in hervorragender Weise als Absorbentien für wässrige Flüssigkeiten, zur Formulierung kosmetischer Zubereitung, als verfestiger und/oder Binder von reaktiven Gruppen enthaltenden faserartigen Flächengebilden sowie als Bohrspülungen und Zementschlämme bei der Erdölgewinnung.

30 Für die Verwendung als sogenannte "Super Absorbing Polymers" (SAP) zum Einsatz von Hygieneartikeln, beispielsweise Windeln, Tampons oder Dammbinden, eignen sich insbesondere erfundungsgemäße Hydrogelle auf Basis von Acrylsäure. Diese enthalten vorzugsweise 50 bis 99,99, insbesondere bis 98 Gew.-% Struktur-35 einheiten, die von der Acrylsäure abgeleitet sind. Besonders bevorzugt sind Hydrogelle, die Copolymerisate aus Acrylsäure und zweit- oder mehrfach ungesättigten Verbindungen darstellen, welche in wässriger Lösung hergestellt wurden.

40 Auch erfundungsgemäße Hydrogelle auf Basis von Carboxymethyl-Polysacchariden eignen sich zum Einsatz als SAP in hervorragender Weise.

Da die Verbindungen der allgemeinen Formel I in wäßrig alkalischen Systemen löslich sind, können erfundungsgemäße wässrige Hydrogelle mit gegenüber Verbündungen des Standes der Technik homogenerem Netzwerk erzielt werden. Dadurch weisen die

7 Hydrogels neben hoher Absorptionskapazität auch hohe Gelstärke auf.

Durch Nachvernetzung mit Verbindungen der allgemeinen Formel I als SAP vorgesehen sind, kann deren Leistungsfähigkeit hinsichtlich Absorption unter Druck, sowie insbesondere die mechanische Stabilität der Gelsstrukturen nach mechanischer Belastung auf Grund der Rekombinationsfähigkeit der ionischen Vernetzungs-

10 Elemente wesentlich verbessert werden.

Das verbesserte mechanische Eigenschaftsprofil der erfindungs- gemäßigen Hydrogelsstrukturen gegenüber herkömmlichen kovalent ver- netzten Produkten läßt sich durch Messung des Gel-Recovery-Index 15 zeigen.

Messung des Gel-Recovery-Index:

Die Messung des Gel-Recovery-Index erfolgt mit Hilfe eines Creep 20 Meter, Modell RE-3305 der Firma Yamada Co., Ltd. Bei diesem Gerät handelt es sich um ein Penetrometer, womit Untersuchungen von Struktur- und Konsistenzveränderungen über die Zeit oder durch wechselnde Belastungseinflüsse durchgeführt werden können. Kernstück des Gerätes stellt ein in vertikaler Richtung ver- schiebbarer Meßschlitten mit Kraftaufnehmer und einem Stempel als Prüfkörper dar. Der Kraftaufnehmer mißt die Druck- oder Zug-kräfte, die bei der Schlitteinverschiebung von der Probe auf den Prüfkörper einwirken. Zur Durchführung verschiedener Messungen kann entweder die maximale Eindringtiefe des Prüfkörpers (bei 30 Messung der Kraft) oder die maximale Kraftaufnahme (bei Messung der Eindringtiefe) vorgegeben werden. Zur Durchführung der Messung des Gel-Recovery-Index werden 0,2 g SAP mit einer aus- gesiebten Kornfraktion von 400 - 500 µm in 7 g Gew.-Säger 25 Kochsalzlösung gegeben und das Gel 3 h lang bei Raumtemperatur heruntergefahren, daß er gerade die Oberfläche der gequollenen SAP-Teilchen berührt. Von dieser Ausgangsstellung wird der Stempel nun in 20 Zyklen mit einer Geschwindigkeit von 0,5 mm/s 30 belastet auf den Probenstiel gleichmäßig und ohne mechanische Belastung mit einem Spatel verteilt. Der Stempel wird nun soweit heruntergefahren, daß er gerade die Oberfläche der gequollenen SAP-Teilchen berührt. Von dieser Ausgangsstellung wird der Stempel nun in 20 Zyklen mit einer Geschwindigkeit von 0,5 mm/s 35 in das Gel hinein- und wieder herausgefahren. Die Kraftaufnahme nimmt hierbei von Zyklus zu Zyklus ab, da durch diese mechanische Belastung ein Teil der Gelstruktur zerstört wird und somit die Elastizitätsmodul des Gels abnimmt. Die Eindringtiefe des Stem- 40 pels wird dabei so gewählt, daß die Kraftaufnahme bei dem 20. Zyklus (50 " 3 %) der Kraftaufnahme beim 1. Zyklus beträgt, und 45 muß daher für jedes Produkt durch Vorversuche individuell er-

8

mittelt werden. Nach den ersten 20 Zyklen wird das Gel 20 Minuten lang bei Raumtemperatur auf dem Probenteiler belassen. In dieser Zeit hat das Gel Gelegenheit, sich zu erholen und die durch die mechanische Belastung entstandenen Netzwerkdefekte wieder zu reparieren. Nach Ablauf dieser Zeit wird das Testprogramm wiederholt (2. Zyklenserie), wobei die Eindringtiefe des Stempels unverändert bleibt. Tabellen 1 und 2 zeigen zur Verdeutlichung der Testmethode Daten der Kraftaufnahme für Gels, die keinen Reparatureffekt bzw. einen vollständigen Reparatureffekt aufweisen. Der Gel-Recovery-Index berechnet sich wie folgt:

$$\text{Gel-Recovery-Index} = 1 - [2 \cdot (A - C) / A]$$

A = Kraftaufnahme beim 1. Zyklus der 1. Zyklenserie
15 C = Kraftaufnahme beim 1. Zyklus der 2. Zyklenserie

Die Kraftaufnahme wird in den folgenden Tabellen in relativen Einheiten angegeben.

20 Tabelle 1:
Messung des Gel-Recovery-Index für eine Probe mit Reparatureffekt (erfindungsgemäßes Beispiel)

Zyklus	Kraftaufnahme 1. Zyklenserie	Kraftaufnahme 2. Zyklenserie	Kraftaufnahme	
			1. Zyklenserie	2. Zyklenserie
25	1	100	100	100
	2	94,5	94,5	94,5
	3	90	90	90
	4	86	86	86
	5	82	82	82
30	6	78,5	78,5	78,5
	7	76	76	76
	8	73	73	73
	9	70,6	70,6	70,6
	10	68	68	68
35	11	65,2	65,2	65,2
	12	63	63	63
	13	60,6	60,6	60,6
	14	58,5	58,5	58,5
40	15	56,5	56,5	56,5
	16	54,8	54,8	54,8
	17	53,3	53,3	53,3
	18	52	52	52

9

Zyklus	Kraftaufnahme 1. Zyklusreihe	Kraftaufnahme 2. Zyklusreihe
19	50,7	50,7
20	50	50

Gel-Recovery-Index=1-[2·(100-100)/100]=1

Tabelle 2:
Messung des Gel-Recovery-Index für eine Probe ohne Reparatur-
effekt (Stand der Technik)

Zyklus	Kraftaufnahme 1. Zyklusreihe	Kraftaufnahme 2. Zyklusreihe
1	100	49
2	94,5	48,03
3	90	47,09
4	86	46,18
5	82	45,3
6	78,5	44,45
7	76	43,63
8	73	42,84
9	70,6	42,08
10	68	41,35
11	65,2	40,65
12	63	39,98
13	60,6	39,34
14	58,5	38,73
15	56,5	38,15
16	54,8	37,6
17	53,3	37,08
18	52	36,59
19	50,7	36,13
20	50	35,7

Gel-Recovery-Index=1-[2·(100-49)/100]=-0,02

Gele mit vollständigem Reparatureffekt zeigen einen Gel-Recovery-
Index von 1,0, Gele ohne Reparatureffekt zeigen einen Gel-Re-
covery-Index von < 0.

Beispiel 1

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten
Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden
3677,4 g entzalgtes Wasser vorgelegt, und langsam 1300 g Acryl-

10

säure zudosiert. Nun erfolgt Zugabe von 10 g Penterythritol-
trialeyther als kovalenter Vernetzer. Bei einer Temperatur von
4°C werden die Initiatoren, ein Redoxsystem, bestehend aus 2,2 g
2,2'-Azobisisimidodipropandihydrochlorid, gelöst in 20 g entzalg-
tem Wasser, 4 g Kaliumperoxydisulfat, gelöst in 150 g entzalgtem
Wasser sowie 0,4 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 g entzalgtem
Wasser nacheinander zugegeben und verrührt. Die Reaktionslösung
wird daraufhin ohne Röhren stehengelassen, wobei durch ein-
gesetzte Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf
10 ca. 89°C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Dieses wird an-
schließend mechanisch zerkleinert und gleichzeitig mit einer
wäbrigen Lösung 30 %iger NaOH, welche 10 Gew.-% Na-Aluminat
(Riedel-de Haan) enthält, auf einen pH-Wert von 5,8 eingestellt
und bei 120°C getrocknet und gemahlen. Das vorliegend beschriebene
15 Produkt hat einen GR-Index von 0,5.

Vergleichsbeispiel

Es wird analog zu Beispiel 1 verfahren, nur wird zur Einstellung
20 des sauren Gels auf einen pH-Wert von 5,8 ausschließlich eine
30 %ige wäbrige Lösung von NaOH eingesetzt.
30

Beispiel 2

25 Es wird analog Beispiel 1 verfahren, nur wird jetzt zur
Einstellung des sauren Gels auf einen pH-Wert von 6,1 30 %ige
wäbrige KOH eingesetzt, welche 15 Gew.-% Na-Aluminat gelöst ent-
hält. Das hier resultierende Produkt besitzt einen GR-Index von
0,7, ist hervorragend für den Einsatz in Babywindeln geeignet und
30 zeichnet sich durch gute Flüssigkeitsretention aus.

Beispiel 3

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 1,5 l zylindri-
35 drischen Weithalsreaktionskolben 1287 g auf 15°C abgekühltes ent-
zalgtes Wasser vorgelagert und 225 g Acrylsäure sowie 128 g
Tetraallyloxyethan darin gelöst. Es wird Sticksstoff in die
Monomerlösung eingebracht (ca. 2 l Min. für ca. 20 Min.), um den
Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O₂
40 werden 7,7 g einer 10 %igen wäbrigen Lösung von 2,2'-Azo-
bis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid zugegaben, nach weiterem
N₂-Einfüllen und einem O₂-Gehalt von 1,3 ppm werden 2,6 g einer
1 %igen H₂O₂-Lösung zugegeben und schließlich bei einem O₂-Gehalt
von 1,0 ppm werden 6,4 g einer 0,1 %igen Ascorbinsäurelösung zu-
45 gegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die
Temperatur bis auf ca. 65°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das
anschließend mechanisch zerkleinert wird. 400 g des zerkleinerten

11

Man erhält ein Produkt, im wesentlichen gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9 %:
 Extrahierbare Anteile (16 h-Wert) 7,7 %, Absorption unter Druck (20 g/cm²) = 23,8 g/g, GR-Index = 0,3.

5

Tabelle 3

	Extrahierbare Anteile 16 h-Wert (%)	Absorption unter Druck (20 g/cm ²) (g/g)	Gel-Recovery Index
10 Vergleichs- beispiel	10,2	9,4	0
Beispiel 1	7,5	25,2	0,5
Beispiel 2	7,1	32,9	0,7
Beispiel 3	7,7	23,8	0,3

Alle Werte sind gemessen in NaCl 0,9 %ig

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Ionisch vernetzte Hydrogеле, erhältlich durch Zugabe von Aluminaten der Formel (I)
- 5 $M_n [H_{2n+2}Al_nO_{3n+1}]$ (I),
- 10 worin
 - 10 M Kalium oder Natrium und
 - n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet,
- 15 zu einem unvernetzten oder kovalent vernetzten Hydrogel, wo bei der pH-Wert nach Zugabe von I einen Wert zwischen 3,0 und 9,5 beträgt.
- 20 2. Ionisch vernetzte Hydrogеле nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Hydrogel Carboxylgruppen und/oder Alkali- oder Ammoniumcarboxylatgruppen trägt.
- 25 3. Ionisch vernetzte Hydrogеле nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zu 50 bis 99,99 Gew.-% aus Struktur-einheiten aufgebaut sind, die von der Acrylsäure abgeleitet sind.
- 30 4. Ionisch vernetzte Hydrogеле nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Hydrogel durch eine radikalische Copolymerisation hergestellt wurden.
- 35 5. Ionisch vernetzte Hydrogеле nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Zugabe von Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden, worin n eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet.
- 40 6. Ionisch vernetzte Hydrogеле nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert bei der Zugabe von Verbindungen der Formel (I) auf 4,0 bis 7,5 eingestellt wird.
- 45 7. Ionisch vernetzte Hydrogеле nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Aluminaten 0,05 bis 80 mol-% Al bezogen auf zu neutralisierende Säureeinheiten im Hydrogel beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. application No.	PCT/EP 99/02702	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6 C08J3/24 A61L15/60 A61F13/15 C08K3/00 C08F220/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 6 C08J A61L A61F C08K C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 11932 A (ALLIED COLLOIDS LTD ;JOHNSON IAN MICHAEL (GB); COULDWELL PAULINE L) 4 May 1995 (1995-05-04) page 8, line 1; claims 1,2 ---	1-10
X	US 5 684 106 A (JOHNSON IAN MICHAEL ET AL) 4 November 1997 (1997-11-04) column 4, line 60-65; claim 1 ---	1-10
X	US 4 690 971 A (FLESHER PETER ET AL) 1 September 1987 (1987-09-01) cited in the application column 3, line 25-35; claims 1,3 ----	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
D. SPECIAL CATEGORIES OF CITED DOCUMENTS		
* late document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
* earlier document published on or after the international filing date		
* document which may throw doubts on priority claim(s) or which affects the validity of another document		
* document which may throw doubts on priority claim(s) or which affects the validity of another document		
* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search		Date of making of the international search report
45 29 July 1999		
		Authorized officer
		Devriese, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP99/02702

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- Claims Nos.:
 2. because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- Claims Nos.:
 3. because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6-1(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort/justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP99/02702

ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

The International Searching Authority found that this international application contains multiple inventions, as follows:

1. Claims Nos. 1-10
 Method for producing hydrogels and hydrogels that can be obtained by adding Na[H4A104]
 1.1. Claims Nos. 1-10
 Method for producing hydrogels and hydrogels that can be obtained by adding K[H4A104]
 1.2. Claims Nos. 1-10
 Method for producing hydrogels and hydrogels that can be obtained by adding aluminate of formula 1 with n=2-10
 1.3. Claims Nos. 1-10
 Method for producing hydrogels and hydrogels that can be obtained by adding aluminate of formula 1 with n=2-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9511932 A	04-05-1995	AT 175216 T AU 695732 B AU 799794 A BR 9406647 A CA 2152362 A DE 69415651 D DE 69415651 T EP 0675909 A ES 2125493 T FI 953086 A JP 8509522 T NO 952566 A SI 675909 T US 5684106 A ZA 9408464 A	15-01-1999 20-08-1998 22-05-1995 23-01-1995 04-05-1995 11-02-1999 20-05-1999 11-10-1995 01-03-1999 21-06-1995 08-10-1996 26-06-1995 30-04-1999 04-11-1997 27-10-1995	15-01-1999 20-08-1998 22-05-1995 23-01-1995 04-05-1995 11-02-1999 20-05-1999 11-10-1995 01-03-1999 21-06-1995 04-05-1995 08-10-1996 26-06-1995 30-04-1999 04-11-1997 27-10-1995
US 5664106 A	04-11-1997	AT 175216 T AU 695732 B AU 799794 A BR 9406647 A CA 2152362 A DE 69415651 D DE 69415651 T EP 0675909 A ES 2125493 T FI 953086 A WO 9511932 A JP 8509522 T NO 952566 A SI 675909 T ZA 9408464 A	15-01-1999 20-08-1998 22-05-1995 23-01-1995 04-05-1995 11-02-1999 20-05-1999 11-10-1995 01-03-1999 21-06-1995 04-05-1995 08-10-1996 26-06-1995 30-04-1999 27-10-1995	13-04-1989 11-09-1986 09-07-1991 24-09-1986 03-10-1986 14-11-1989
US 4690971 A	01-09-1987	AU 582832 B AU 5425686 A CA 1266047 A EP 0195550 A JP 61222600 A US 4880838 A	13-04-1989 11-09-1986 09-07-1991 24-09-1986 03-10-1986 14-11-1989	

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 99/02702

Intern. Application No.
PCT/EP 99/02702

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTÄNDES [IPK 6 C08J3/24 A61L15/60 A61F13/15 C08K3/00 C08K220/64													
<small>Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klasse/Blatt und der IPK</small>													
B. RECHERCHIERTE GEBIETE <small>Recherchierte Meldesprache (Klassifikationsystem und Klassifikationsvorlage)</small> IPK 6 C08J A61L A61F C08K C08F													
<small>Recherchierte aber nicht zum Meldesprachfach gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</small> <small>01-03-1999</small>													
<small>Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und o.d. verwendete Suchschlüssel)</small>													
<small>Recherchierte aber nicht zum Meldesprachfach gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</small>													
C. ALS WIESENTLICH ANGEGEHENDE UNTERLAGEN <small>Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Zeile</small>													
<table border="1"> <tr> <td>X</td> <td>WO 95 11932 A (ALLIED COLLOIDS LTD ; JOHNSON IAN MICHAEL (GB) ; COULDWELL PAULINE L) 4. Mai 1995 (1995-05-04) Seite 8, Zeile 1; Ansprüche 1,2</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 5 684 106 A (JOHNSON IAN MICHAEL ET AL) 4. November 1997 (1997-11-04) Spalte 4, Zeile 60-65; Anspruch 1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 4 690 971 A (FLESHER PETER ET AL) 1. September 1987 (1987-09-01)</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td></td> <td>in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 25-35; Ansprüche 1,3</td> <td></td> </tr> </table>		X	WO 95 11932 A (ALLIED COLLOIDS LTD ; JOHNSON IAN MICHAEL (GB) ; COULDWELL PAULINE L) 4. Mai 1995 (1995-05-04) Seite 8, Zeile 1; Ansprüche 1,2	1-10	X	US 5 684 106 A (JOHNSON IAN MICHAEL ET AL) 4. November 1997 (1997-11-04) Spalte 4, Zeile 60-65; Anspruch 1	1-10	X	US 4 690 971 A (FLESHER PETER ET AL) 1. September 1987 (1987-09-01)	1-10		in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 25-35; Ansprüche 1,3	
X	WO 95 11932 A (ALLIED COLLOIDS LTD ; JOHNSON IAN MICHAEL (GB) ; COULDWELL PAULINE L) 4. Mai 1995 (1995-05-04) Seite 8, Zeile 1; Ansprüche 1,2	1-10											
X	US 5 684 106 A (JOHNSON IAN MICHAEL ET AL) 4. November 1997 (1997-11-04) Spalte 4, Zeile 60-65; Anspruch 1	1-10											
X	US 4 690 971 A (FLESHER PETER ET AL) 1. September 1987 (1987-09-01)	1-10											
	in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 25-35; Ansprüche 1,3												
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen und der Fortsetzung von Feld C zu <small>* Besondere Kategorien von Veröffentlichungen, die den allgemeinen Stand der Technik definieren, aber nicht als beständige Bedeutung zu erkennen ist</small>													
<small>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als beständige Bedeutung zu erkennen ist</small> <small>"E" älteres Dokument, das jedoch nicht mit dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</small> <small>"T" Veröffentlichung, die gezeigt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft anzuerkennen zu lassen, oder durch sie das Veröffentlichungsdatum neu bestimmt wird</small> <small>"U" Veröffentlichung, die gezeigt ist, einen Prioritätsanspruch auf einer anderen in Recherchebericht genannten Veröffentlichung basiert, die aus einem anderen gewöhnlichen Grund erzeugt wurde (z.B. Ausgefiltert)</small> <small>"V" Veröffentlichung, die sich auf eine einzelne Offenlegung bezieht</small> <small>"W" Veröffentlichung, die eine Begründung für einen Fazitmaßnahmen basiert</small> <small>"Y" Veröffentlichung, die die internationalen Anmeldedaten, aber nach dem Anmeldatum Prioritätsdatum verbleibt werden</small>													
<small>Siehe Anhang Patentformular</small>													
<small>** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht wurde, und die die Anmeldung nicht zu einem Verfahren des der Anmeldung nachfolgenden Prinzips oder des ihr zugrundeliegenden Erfindungsguts angesehen werden kann</small> <small>*** Veröffentlichung, die beständige Bedeutung, die bauliche Verfeinerung und dieser Verfeinerung nicht als neu oder auf einer anderen Art als beständige Bedeutung erachtet werden kann</small> <small>**** Veröffentlichung und beständige Bedeutung, die beständige Eindeutigkeit und beständige Bedeutung erachtet werden kann</small> <small>***** Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Rubrik in Verbindung gebracht wird und diese Veröffentlichung für einen Fazitmaßnahmen steht</small> <small>***** Veröffentlichung, die die internationalen Anmeldedaten und das Anmeldatum Prioritätsdatum verbleibt werden</small>													
<small>Datum des Abschlusses der internationalen Rechercheberichte</small>													
<small>29. Juli 1999</small>													
<small>Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P. 5818 Patentamt 2 M. 2200 MV Berlin Tel. (+49-30) 340-2040, Tr. 31 651 (ppn nL) Fax: (+49-30) 340-3016</small>													
<small>Befolgender Bestätiger Devrjese, K</small>													

INTERNATIONALER RECHERCHEBERICHT	
Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht rech�herierbar erwiesen haben Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)	Inl.-nationale Aktenzeichen PCT/EP 99/02702
<p>Gemäß Artikel 17(2)(a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:</p> <ol style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Ansprüche Nr. ..., welche sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich dass diese sinnvoll internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich 	
<ol style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Ansprüche Nr. ..., welche sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6, 4 d) abgedeckt sind, 	
<ol style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Ansprüche Nr. ..., welche sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die nicht entsprechen, weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich dass diese sinnvoll internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich 	
<p>Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)</p> <p>Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:</p>	
<ol style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, entdeckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle rech�herierbaren Ansprüche. 	
<ol style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Da für alle rech�herierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert. 	
<ol style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, entdeckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. ... 	
<ol style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuvor erwähnte Gebühr, welche auf die folgenden Ansprüche erhältlich ist: 	
<p>Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs <input type="checkbox"/> Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerruf gezahlt. <input type="checkbox"/> Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerruf</p>	

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/02702	
WEITERE ANGABEN	PCT/SAU 210
<p>Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Ansprüche: 1-10 	
<ol style="list-style-type: none"> 1.1. Ansprüche: 1-10 Verfahren zu Herstellung von Hydrogelen und Hydrogele, erhältlich durch Zugabe von Na[HA104] 	
<ol style="list-style-type: none"> 1.2. Ansprüche: 1-10 Verfahren zu Herstellung von Hydrogelen und Hydrogele, erhältlich durch Zugabe von K[HA104] 	
<ol style="list-style-type: none"> 1.3. Ansprüche: 1-10 Verfahren zu Herstellung von Hydrogelen und Hydrogele, erhältlich durch Zugabe von Aluminaten der Formel 1 mit n=2-10 	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angeben zu Veröffentlichungen, die zur sieben Patentfamilie gehören

Im Recherchebericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9511932	A	04-05-1995	AT 175216 T AU 695732 B AU 7997994 A BR 9105667 A CA 2152362 A DE 69415651 D DE 69415651 T EP 0675909 A ES 2125493 T FI 953086 A JP 8509522 T NO 952566 A SI 675909 T US 5684106 A ZA 9408464 A	15-01-1999 20-08-1998 22-05-1995 23-01-1996 04-05-1995 11-02-1999 20-05-1999 11-10-1995 01-03-1999 21-06-1995 08-10-1996 26-06-1995 30-04-1999 04-11-1997 27-10-1995
US 5684106	A	04-11-1997	AT 175216 T AU 695732 B AU 7997994 A BR 9406467 A CA 2152362 A DE 69415651 D DE 69415651 T EP 0675909 A ES 2125493 T FI 953086 A WO 9511932 A JP 8509522 T NO 952566 A SI 675909 T ZA 9408464 A	15-01-1999 20-08-1998 22-05-1995 23-01-1996 04-05-1995 11-02-1999 20-05-1999 11-10-1995 01-03-1999 21-06-1995 04-05-1995 08-10-1996 26-06-1995 30-04-1999 27-10-1995
US 4696971	A	01-09-1987	AU 582832 B AU 5425606 A CA 1286047 A EP 0195550 A JP 01222600 A US 4890858 A	13-04-1989 11-09-1986 09-07-1991 24-09-1986 03-10-1986 14-11-1989

Invent. „nichts Abenteuerlich“
PCT/EP 99/02702